

TOTAL 200/17/010014

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/13314



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 56 099.8

Anmeldetag: 27. November 2003

Anmelder/Inhaber: Covion Organic Semiconductors GmbH,
65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Organisches Elektrolumineszenzelement

IPC: H 01 L, C 07 D, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brosig
Brosig

Beschreibung

5 Organisches Elektrolumineszenzelement

Organische und metallorganische Verbindungen finden Einsatz als funktionelle Materialien in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugeordnet werden können. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenzelementen (alg.) Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-5,339,507 und US-A-5,151,623) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autorads mit "organischen Display" der Firma Pioneer oder eine Digitalkamera der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Dennoch sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

20 Eine Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen. (M. A. Bado *et al.*, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als

25 Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Hier ist nicht nur die Entwicklung der metallorganischen Verbindungen selbst von Bedeutung, sondern vor allem auch von weiteren speziell hierfür benötigten Materialien, wie beispielsweise Matrix- oder Lochblockiermaterialien.

30 Üblicherweise besteht eine organische Elektrolumineszenzelement aus mehreren Schichten, die mittels Vakuummethoden oder unterschiedlicher Drucktechniken aufeinander aufgebracht werden. Für phosphoreszierende organische Elektrolumineszenzelemente sind diese Schichten im Einzelnen:

1. Trägerplatte (üblicherweise Glas oder Kunststoffolie);
2. Transparente Anode (üblicherweise Indium-Zinn-Oxid, ITO);

3. Lochblockierschicht (Hole Injection Layer = HIL); z. B. auf der Basis von Kuripferthiolacyanin (CuPc) oder leitfähigen Polymeren;
4. Lochtransporterschicht(en) (Hole Transport Layer = HTL); üblicherweise auf Basis von Triarylaminderivaten, z. B. 4,4'-Trieis(N-1-naphthyl-N-phenyl-amino)-triphenylamin (NaphDATA) als erste Schicht und N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidin (NPB) als zweite Schicht;
5. Emissionsschicht(en) (Emission Layer = EML); üblicherweise bei phosphoreszierenden Devices aus einem Matrixmaterial, z. B. 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl (CBP), das mit einem Phosphoreszenzfarbstoff, z. B. Tris(phenylpyridyl)-iridium (Ir(PPY)₃) oder Tris(2-benzothienylphenylpyridyl)-iridium (Ir(BTPP)₃), dotiert ist;
6. Lochblockierschicht (Hole Blocking Layer = HBL); üblicherweise aus BCP (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin = Bathocuproin) oder Bis-(2-methyl-8-hydroxychinolinato)-(4-phenylphenolato)-aluminium(III) (BAIQ);
- 15 7. Elektronentransportschicht (Electron Transport Layer = ETL); meist auf Basis von Aluminium-tis-8-hydroxychinolat (AlQ₃);
8. Elektroneninjektionsschicht (Electron Injection Layer = EIL, auch Isolatorschicht = ISL genannt); dünne Schicht aus einem Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie z. B. LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF;
- 20 9. Kathode: in der Regel Metalle, Metallkombinationen oder Metalllegierungen mit niedriger Austrittsarbeit, so z. B. Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In, Mg/Ag. Je nach Devicetypbau können auch mehrere dieser Schichten zusammenfallen, bzw. es muss nicht notwendigerweise jede dieser Schichten vorhanden sein.
- 25 Allerdings gibt es immer noch erhebliche Probleme, die einer dringenden Verbesserung bedürfen, um hochwertige Vollflächenanwendungen zu ermöglichen:
 1. So ist v. a. die operative Lebensdauer von OLEDs immer noch zu gering, so dass bislang nur einfache Anwendungen kommerziell realisiert werden konnten.
 2. Aus der kurzen Lebensdauer ergibt sich ein Folgeproblem: Gerade für Vollflächenanwendungen ("full-colour displays") ist es besonders schlecht, wenn die einzelnen Farben unterschiedlich schnell altern, wie dies derzeit der Fall ist. Dies führt dazu, dass es schon vor Ende der Lebensdauer (die in der Regel durch einen Abfall auf 50 % der Anfangshelligkeit definiert ist) zu einer deutlichen Verschöbung des Weißpunkts kommt, d. h. die Farbtöne der Darstellung im Display wird schlechter. Um dies zu umgehen, definieren einige Displayhersteller die Lebensdauer als 70 % oder 90 % Lebensdauer (d. h. Abfall der Anfangshelligkeit auf 70 % bzw. auf 90 % des Anfangswerts). Dies führt jedoch dazu, dass die Lebensdauer noch kürzer wird.

zwei gut leuchtenden, insgesamt ist es jedoch kein zufriedenstellendes Lochblockmaterial, da die erreichte Effizienz zu niedrig ist.

Aus dieser Beschreibung geht klar hervor, dass die bislang verwendeten

Lochblockmaterialien (HBM), wie z. B. BCP oder BAQ, zu unbefriedigenden

Nebeneffekten führen. Es besteht also weiterhin ein Bedarf an

Lochblockmaterialien, die in OLEDs zu guten Effizienzen führen, gleichzeitig aber auch zu hohen Lebensdauern. Es wurde nun überraschend gefunden, dass OLEDs,

die bestimmte – im Folgenden aufgeführte – Heterocyclen, insbesondere Diazine und Triazine, als Lochblockmaterialien enthalten, deutliche Verbesserungen

gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Mit diesen Lochblockmaterialien ist es möglich, gleichzeitig hohe Effizienzen und gute Lebensdauern zu erhalten, was

mit Materialien gemäß Stand der Technik nicht möglich ist. Zudem wurde gefunden, dass mit den neuen Lochblockmaterialien nicht notwendigerweise eine

Elektronentransportschicht verwendet werden muss, was einen technologischen Vorteil darstellt, und dass dadurch zusätzlich die Betriebsspannungen deutlich

gesenkt werden können, was einer höheren Leistungseffizienz entspricht.

Die Verwendung von Triazinen, Pyrimidinen, Pyrazinen und Pyridazinen in

organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen als Emissions- oder

Ladungstransportmaterial ist in der Literatur bereits beschrieben. Diese Materialien

wurden als fluorezierende Emittier bzw. in Kombination mit fluorezierenden

Emittier beschrieben. US 6332791 (Bosch) und US 6225467 (Xerox) beschreiben

Triazine, insbesondere speziell substituierte Triazine, als

Elektronentransportmaterialien in OLEDs. A. Bacher et al. (*Inorg. and Org.*

Electroluminescence (Int. Workshop on Electroluminescence) 1996, 109-112)

berichten eine dreifach höhere Effizienz, wenn zwischen AlQ₃ als Emittier und die

Kathode Triazinoderivate als Elektronentransportschicht eingebracht werden. Über

die Lebensdauer wird keine Aussage gemacht. Pyrazine als

Elektronentransportmaterialien werden beispielsweise beschrieben von T. Oyama

et al. (*Chem. Lett.* 2003, 32, 389). Andererseits können substituierte Pyrimidin- und

Triazinoderivate auch als Lochtransportmaterialien in OLEDs eingesetzt werden

(US 5716722), in JP 2002212170 werden Triazinoderivate als

elektrofluoreszierende Verbindungen beschrieben, ebenso von J. Pang et al. (*J.*

Mater. Chem. 2002, 12, 208).

Aus diesem Stand der Technik ist nicht ersichtlich, wie Diazin- und Triazinoderivate

sinnvoll in phosphoreszierenden OLEDs angewendet werden könnten, da diese

Materialien sowohl als Elektronenleiter, wie auch als Lochleiter oder als

3. Die Alarungsprozesse gehen i. d. R. mit einem Anstieg der Betriebsspannung einher.

Dieser Effekt macht spannungsgesteuerte organische Elektrolumineszenz-

vorrichtungen schwierig bzw. unmöglich. Eine stromgesteuerte Ansteuerung ist

aber gerade in diesem Fall aufwändiger und teurer.

4. Die benötigte Betriebsspannung ist gerade bei effizienten phosphoreszierenden

OLEDs recht und muss daher verringert werden, um die Leistungseffizienz zu

verbessern.

5. Die Effizienz, insbesondere die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W), von

phosphoreszierenden OLEDs ist zwar akzeptabel, aber auch hier sind immer

noch Verbesserungen erwünscht.

6. Der Aufbau der OLEDs ist durch die Vielzahl organischer Schichten komplex und

technologisch aufwändig; eine Reduktion der Schichtenanzahl ist für die

Produktion wünschenswert, um die Anzahl der Produktionsschritte zu verringern,

dedurch die Technologie zu vereinfachen und die Produktionskosten zu

erhöhen.

Die oben genannten Gründe machen Verbesserungen bei der Herstellung von

OLEDs notwendig.

Bei phosphoreszierenden OLEDs wird üblicherweise eine Lochblockschicht (HBL)

folgend auf die Emitterschicht zur Steigerung der Effizienz und Lebensdauer

verwendet. Diese Devicestrukturen werden meist nach dem Kriterium der maximalen

Effizienz optimiert. Dabei kommt häufig BCP (Bathocuproin) als

Lochblockmaterial (HBM) zum Einsatz, womit sehr gute Effizienzen erzielt werden

(z. B. D. O'Brien et al., *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 442), allerdings mit dem

entscheidenden Nachteil, dass die Lebensdauer der OLEDs mit BCP stark

eingeschränkt ist. T. Tatsuji et al. (*Japanese J. Appl. Phys.* 1999, 38, L1502) geben

als Grund für die schlechte Lebensdauer die geringe Stabilität von BCP an, so dass

diese Devices nicht in hochwertigen Displays Verwendung finden können. Ein

weiteres Lochblockmaterial ist Bis-(2-methyl-8-hydroxythioalol)-4-

phenylphenolato-aluminium(III) (BAQ). Damit konnte die Stabilität und Lebensdauer

der Devices deutlich verbessert werden, allerdings mit dem Nebeneffekt, dass die

Quanteneffizienz der Devices mit BAQ deutlich (ca. 40 %) niedriger ist als mit BCP

(T. Watanabe et al., *Proc. SPIE* 2001, 4105, 175). Kwong et al. (*Appl. Phys. Lett.*

2002, 81, 162) erzielten damit Lebensdauern von 10000 h bei 100 cd/m² mit

Tris(phenylpyridyl)idolum(III). Allerdings zeigte dieses Device nur eine Effizienz von

19 cd/A, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Somit sind mit BAQ

(fluoreszierende) Emittler beschrieben sind. Insbesondere ist die Erfindung der ersten, die zu einer Erfindung von führenden Fachleuten auf dem Gebiet der phosphoreszierenden OLEDs beschrieben (R. C. Kwong, M. E. Thompson, S. R. Forrest et al., *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 192), dass elektronenarme Heterocyclen, wie beispielsweise Triazine, als Lochblocktermaterialien in phosphoreszierenden OLEDs zu sehr schlechten Lebensdauern, typischerweise im Bereich von weniger als 100 h bei Helligkeiten von 500 cd/m^2 führen, was weit hinter dem Stand der Technik zurückliegt. Daraus hätte ein Fachmann ableiten können, dass diese Kombination also ungeeignet ist, um eine technische Verbesserung zu erreichen. Dies lässt keineswegs vermuten, dass damit gute Ergebnisse erzielt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist eine organische Elektrolumineszenzeinrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Matrixmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittler dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Emissionsschicht und der Kathode eine Lochblockerschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält.



(Formel 1)

wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q für Stickstoff stehen;

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO₂, CN, NR¹, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R²C=CR³-, -C≡C-, SiR⁴-, GeR⁵-, SnR⁶-, O-, S- oder -NR⁷- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, -NR⁸- oder eine aromatische Gruppe R⁹ ersetzt sein können, oder

ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R¹⁰ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe

1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R¹¹ substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R² bzw. R³ mit R auch ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, und

Z ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konfiguration mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR¹²- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R¹³ oder Halogen substituiert sein können.

Unter einem aromatischen bzw. heteroaromatischen System im Sinne dieser Erfindung soll ein System verstanden werden, das nicht notwendigerweise nur aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen enthält, sondern in dem auch mehrere aromatische bzw. heteroaromatische Gruppen durch eine kurze nicht-aromatische Einheit, wie beispielsweise sp²-hybridisierter C, O, N, etc. unterbrochen sein können. So sollen also beispielsweise auch Systeme wie 9,9-Spirofluoren, 9,9-Diarylfuoren, Triarylamine, etc. als aromatische Systeme verstanden werden.

Die OLED kann noch weitere Schichten enthalten, wie zum Beispiel Lochinjektionsschicht, Lochtransporterschicht, Elektroneninjektionsschicht und/oder Elektronentransporterschicht. Es sei allerdings darauf verwiesen, dass nicht notwendigerweise alle diese Schichten vorhanden sein müssen. So wurde gefunden, dass erfindungsgemäße OLEDs, die eine Lochblockerschicht gemäß Formel (1) enthalten, weiterhin vergleichbar gute Effizienzen und Lebensdauern bei verringerter Betriebsspannung liefern, wenn keine Elektroneninjektions- und Elektronentransporterschichten verwendet werden.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Lochblockerschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1), besonders bevorzugt mindestens 80 %, ganz besonders bevorzugt besteht diese nur aus Verbindungen gemäß Formel (1).

Bevorzugte Strukturen gemäß Formel (1) enthalten im Ring zu drei Stickstoffatome. Es handelt sich dabei Diazine oder Triazine, also zum Pyridazine (1,2-Diazine), Pyrimidine (1,3-Diazine), Pyrazine (1,4-Diazine), 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine. Besonders bevorzugt sind Pyrimidine oder Triazine, insbesondere 1,2,4- und 1,3,5-Triazine.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Lochblockmaterial auch mehr als eine solche Diazin- oder Triazinereinheit enthalten kann.

Als besonders geeignete Lochblockmaterialien haben sich Verbindungen erwiesen, die nicht planar aufgebaut sind. Während der Grundkörper (also der Sechsering des Diazins bzw. Triazins) immer planar aufgebaut ist, können entsprechende Substituenten (enthalten in R) für eine Abweichung der Gesamtstruktur von der Planarität sorgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn mindestens einer der Substituenten R ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom (oder entsprechend auch Silicium, Germanium, Stickstoff, etc.) enthält, das dadurch näherungsweise tetraedische (oder im Fall von Stickstoff pyramidale) Geometrie aufweist.

Bevorzugte Lochblockmaterialien sind daher Verbindungen gemäß Formel (1), in denen mindestens ein Substituent R mindestens ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

Um eine deutlichere Abweichung von der Planarität zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn dieses sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ein sekundäres, tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom ist, besonders bevorzugt ist ein tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom, ganz besonders bevorzugt ist ein quartäres Kohlenstoffatom. Unter einem sekundären, tertiären oder quartären Kohlenstoffatom wird ein Kohlenstoffatom mit zwei, drei bzw. vier Substituenten ungleich Wasserstoff verstanden.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirofluorenderivat, ein 9,8-disubstituiertes Fluorenderivat, ein 6,6- und/oder 12,12-di- oder tetrasubstituiertes Indenofluorenderivat, ein Triptycenderivat (bevorzugt verknüpft über die Position 9 und/oder 10) oder ein Tetraarylmethanderivat enthalten. Dabei kann die Diazin- bzw. Triazin- bzw. Tetrazineinheit beispielsweise auch auch in 9-Position des Fluorens bzw. in 6- und/oder 12-Position des Indenofluorens gebunden sein.

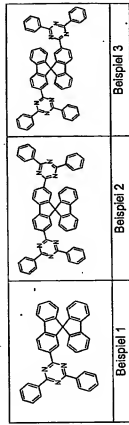
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen gemäß Formel (1), die in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirofluorenderivat enthalten.

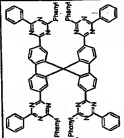
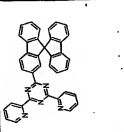
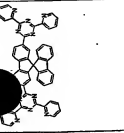
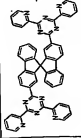
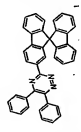
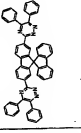
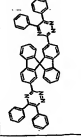
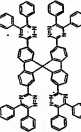
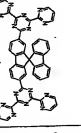
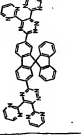
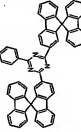
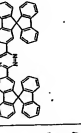
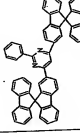
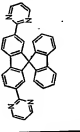
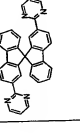
Die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) ist bevorzugt $> 100^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $> 120^\circ\text{C}$, ganz besonders bevorzugt $> 140^\circ\text{C}$. Es hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur von Verbindungen, in denen mindestens einer der Reste R ein Spirofluorenderivat enthält, meist in diesem Bereich liegen. Dies begründet die Bevorzugung dieser Materialen.

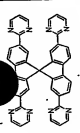
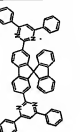
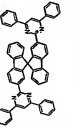
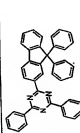
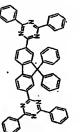
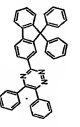
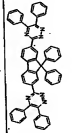
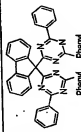
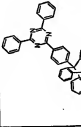
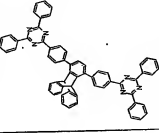
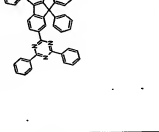
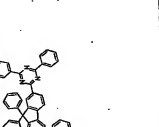
Es hat sich gezeigt, dass die besten Ergebnisse (in Bezug auf die Effizienz und die Lebensdauer) erzielt werden, wenn die Schichtdicke der Lochblockschicht 1 bis 50 nm beträgt, bevorzugt 5 bis 30 nm.

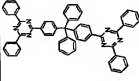

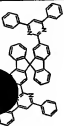
Weiterhin hat sich gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse, insbesondere in Bezug auf die Betriebsspannung und Leistungseffizienz, erhalten werden, wenn zwischen der Lochblockschicht und der Kathode bzw. der Elektroneninjektionsschicht keine Elektronentransportschicht eingebracht wird. Bevorzugt ist also eine erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtung, die keine Elektronentransportschicht enthält. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP als Lochblockmaterial ohne ETL deutlich kürzere Lebensdauern liefert.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele für Lochblockmaterialien gemäß Formel (1) näher erläutert, ohne sie darauf einschränken zu wollen. Mögliche Substituenten an der Spirofluoreneinheit bzw. den entsprechenden anderen Einheiten und auch den Substituenten am Triazin sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Der Fachmann kann aus der Beschreibung und den aufgeführten Beispielen ohne erfindungsgemäßes Zutun weitere erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen mit ähnlichen Lochblockmaterialien herstellen.



		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18

		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
		
Beispiel 28	Beispiel 29	

Beispiel 30	Beispiel 31	Beispiel 32
		

Die Matrix für den phosphoreszierenden Emitter ist bevorzugt ausgewählt aus den Klassen der Carbazole, z. B. gemäß WO 00057676, EP 1/020358 und WO 02/074015, der Ketone und Imine, z. B. gemäß DE 10317556-3, der Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinselenide, der Phosphinate, der Sulfone, der Sulfoxide, z. B. gemäß DE 10330761.3, der Silane, der polycondensierten Metallkomplexe, z. B. gemäß DE 10310687.4, oder der Oligophenylene basierend auf Spirofluorenen, z. B. gemäß EP 676461 und WO 99/040011, besonders bevorzugt sind Ketone, Phosphinoxide, Sulfoxide und Oligophenylene basierend auf Spirofluorenen.

10

Der phosphoreszierende Emitter ist bevorzugt eine Verbindung, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

Besonders bevorzugt enthält der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 56 und kleiner 80, ganz besonders bevorzugt Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium, z. B. gemäß WO 99/010111, US 02/0034656, US 03/0022019, WO 00/70855, WO 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 03/040257, und DE 10215010.9.

20

Bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet. Dabei werden die niedermolekularen Materialien in Vakuum-Sublimationsanlagen bei einem Druck kleiner 10^{-5} mbar, bevorzugt kleiner 10^{-6} mbar, besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} mbar aufgedampft.

25

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapor Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trärgassublimation beschichtet. Dabei

werden niedermolekulare Materialien bei einem Druck zwischen 10^{-5} mbar und 1 bar aufgebracht.

Ebenfalls bevorzugt werden in der organischen Elektrolumineszenzvorrichtung eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren, wie z. B. Flexodruck oder Offsetdruck, besonders bevorzugt aber LITI (Light Induced Thermal Imaging, Thermotransferdruck) oder Ink-Jet Druck (Tintenstrahl-Druck), beschichtet.

5

Die oben beschriebenen emittierenden Vorrichtungen weisen nun folgende überraschende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- Die Effizienz entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen gemäß dem Stand der Technik, die BQ als HBL enthalten.
- Die Lebensdauer entsprechender Vorrichtungen ist höher im Vergleich zu Systemen, die BCP als HBL enthalten. Dadurch erhält man Vorrichtungen, deren Lebensdauer und Effizienz vergleichbar sind mit den besten Werten gemäß Stand der Technik und in denen nicht nur eine der beiden Eigenschaften gute Ergebnisse liefert, wie dies mit BQ oder BCP der Fall ist.
- Die Betriebsspannungen sind in erfindungsgemäßen Vorrichtungen niedriger als in Vorrichtungen gemäß Stand der Technik.
- Der Schichtaufbau kann vereinfacht werden, weil keine Elektrolumineszenzschicht verwendet werden muss. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BCP statt Triazin ohne Elektrolumineszenzschicht deutlich schlechtere Lebensdauern und Effizienzen liefert.
- Wenn keine Elektrolumineszenzschicht verwendet wird, ergibt sich ein weiterer Vorteil: Die Betriebsspannungen sind hier wesentlich geringer, dadurch erhöht sich die Leistungseffizienz erheblich. Dies ist ein überraschendes Ergebnis, da dieselbe Devicestruktur mit BQ statt Triazin in kaum verringerter Betriebsspannung resultiert.
- Der Produktionsaufwand wird ohne Verwendung einer Elektrolumineszenzschicht ebenfalls geringer. Dies ist ein erheblicher technologischer Vorteil im Produktionsprozess, da bei der herkömmlichen Herstellungsweise für jede organische Schicht ein separates Segment der Aufdampfanlage benötigt wird.

35

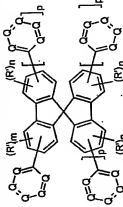
Details zu den hier gemachten Angaben finden sich in den unten beschriebenen Beispielen.

13

im vorliegenden Anmeldeformular und in den folgenden Beispielen (1) und (2) für organische Leuchtstoffen und die entsprechenden Displays abgeleitet. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfindersches Zutun möglich, das entsprechende erfindungsgemäße Design auch für andere, verwandte Vorrichtungen, z. B. für organische Solarzellen (O-SOs), organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige weitere Anwendungen zu nennen, zu verwenden. Diese sind also auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10 Spirofluorene, die mit Triazinen substituiert sind, sind neu und somit ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind also weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine Spirofluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Triazineinheit an das Spirofluoren gebunden ist,



Formel (2)

wobei R¹ und R² dieselbe Bedeutung haben, wie oben unter Formel (1) definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;

20 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R¹)₂ oder B(OR¹)₂;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;

25 p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

Bei der Triazineinheit kann es sich erfindungsgemäß um 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazin handeln. Dabei können auch verschiedene Triazinderivate in einer Verbindung enthalten sein. Bevorzugt handelt es sich bei allen in einer Verbindung

30

14

enthaltend Triazine um das gleiche Triazinderivat. Besonders bevorzugt handelt es sich um 1,3,5-Triazin oder um 1,2,4-Triazin.

Die Verknüpfung der Triazineinheit mit dem Spirofluoren erfolgt bevorzugt in Position 2 (bzw. 2' oder 7'), also in *para*-Position zur Phenyl-Phenyl-Verknüpfung des Spirofluorens.

In bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

10 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C=C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können, oder eine aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 30 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

20 m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

In besonders bevorzugten Strukturen gemäß Formel (2) gilt für die Symbole und Indizes Folgendes:

25 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R, wie oben definiert, substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C=C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR¹)₂;

m ist gleich 0;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (2) definiert.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen gemäß Formel (2), in denen zwei Triazin-Einheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirofluorens gebunden sind, bevorzugt in Position 2 und 7.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Formel (2) können beispielsweise auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender Polymere oder auch als Kern von Dendrimern Verwendung finden. Dafür eignen sich besonders Verbindungen gemäß Formel (2), die entsprechende

Funktionalitäten enthalten, die sich zur Folgereaktion eignen, wie beispielsweise Halogene, insbesondere Brom und Iod, oder Boronsäuren oder entsprechende Derivate. So können diese Verbindungen u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-847208 oder WO 00/2026), Poly-spirofluorene (z. B. gemäß EP-A-707020 oder EP-A-894107) oder Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß DE 10337346.2) einpolymerisiert werden. Diese Polymere oder Dendrimere können als

Lochblockmaterial in organischen Elektrolumineszenzvorrichtungen verwendet werden.

Weiterhin können die Materialien gemäß Formel (2) auch durch die beispielsweise o, g, Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten Lochblockmaterialien gemäß Formel (2) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylborsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (2) oder auch Polymeren oder Dendrimern, die diese Verbindungen enthalten, in elektronischen Vorrichtungen. Ebenso Gegenstand der Erfindung sind elektronische Vorrichtungen, wie zum Beispiel organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen oder organische Laserdioden, die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (2) oder ein entsprechendes Polymer oder Dendrimer enthalten.

Die Herstellung der OLEDs erfolgt nach einem allgemeinen Verfahren, das im Einzelnen auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Schichtdickenvariation zur Optimierung der Effizienz bzw. der Farbe) angepasst wurde. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtungen wurde als Lochblockerschicht eine Verbindung gemäß Formel (1) verwendet und optional die Elektronentransportschicht

weggelassen. Erfindungsgemäße Elektrolumineszenzvorrichtungen können wie beispielsweise in DE 10330761.3 beschrieben dargestellt werden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH (Kaliumfluorid (sprühtrocknet), Tri-tert-butylphosphin,

Palladium(I)jacetat) bezogen. 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin wurde von SYNCHRO OHG bezogen. 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bisboronsäureglycolester wurde nach WO 02/077060 und 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin wurde nach US 5,438,138 dargestellt. Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) wurde analog zu WO 02/077060 dargestellt.

Beispiel 1: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-2',7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren (TR1)

Zu einer Suspension von 28,4 g (50,0 mmol) 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bisboronsäureglycolester, 29,5 g (110,0 mmol) 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 44,9 g (210,0 mmol) Triäthylphosphat wurden in 500 mL Toluol, 500 mL Dioxan und 500 mL Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 913 mg (3,0 mmol) Tri-tert-butylphosphin und dann 112 mg (0,5 mmol) Palladium(I)jacetat gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten wurde die organische Phase abgetrennt, über Kieselgel filtriert, dreimal mit 200 mL Wasser gewaschen und anschließend zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol und aus Dichlormethan / Iso-Propanol umkristallisiert und abschließend im Hochvakuum ($p = 5 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 385^\circ\text{C}$) sublimiert. Die Ausbeute betrug 39,9 g (44,8 mmol), entsprechend 89,5 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,89 (m, 2H), 8,65 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,06 (m, 2H), 7,86 (m, 2H), 7,61-7,50 (m, 12H), 7,47 (m, 2H), 6,79 (m, 2H), 1,16 (s, 18 H).

Beispiel 2: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR2)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 3: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR3)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 4: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR4)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 5: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR5)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 6: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR6)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 7: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR7)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 8: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR8)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

Beispiel 9: Synthese von 2,7-Bis(4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)spiro-9,9'-bifluoren (TR9)

Durchführung analog Beispiel 1, wobei der 2,7-Di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) durch 22,8 g (50 mmol) Spiro-9,9'-bifluoren-2,7'-bis(boronsäureglycolester) ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 32,3 g (41,5 mmol), entsprechend 82,9 % der Theorie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm] = 8,80 (m, 2H), 8,64 (m, 8H), 8,14 (m, 2H), 8,09 (m, 2H), 8,01 (m, 2H), 7,61-7,49 (m, 12H), 7,45 (m, 2H), 7,15 (m, 2), 6,86 (m, 2H).

- Beispiel 3: Synthese von 2,7-Bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-7'-di-tert-butyl-spiro-9,9'-bifluoren) (TR13)
Durchführung analog Beispiel 1, wobei das 2-Chlor-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin durch 3-Chlor-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin ersetzt wurde. Die Ausbeute betrug 41,0 g (46,0 mmol), entsprechend 92,0 % der Theorie.
¹H-NMR (CDCl₃): (ppm) = 8,74 (m, 2H), 8,12 (m, 4H), 7,75 (m, 2H), 7,59 (m, 4H), 7,53 (m, 4H), 7,45-7,30 (m, 14H), 6,76 (m, 2H) 1:14 (s, 18 H).

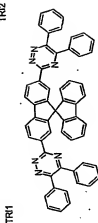
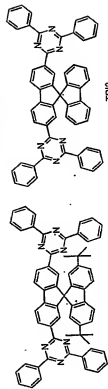
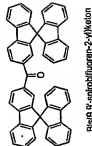
Beispiel 4: Deviceaufbau

- Die folgenden Beispiele zeigen die Ergebnisse verschiedener OLEDs, sowohl mit Lochblockmaterialien gemäß Formel (1) wie auch mit BCP und BAQ als Vergleichsmaterialien. Der grundlegende Aufbau, die verwendeten Materialien und Schichtdicken (außer der HBLs) waren zur besseren Vergleichbarkeit identisch. Gemäß dem o. g. allgemeinen Verfahren wurden phosphoreszierende OLEDs mit folgendem Aufbau erzeugt:
- 15 PEDOT (HLL) 60 nm (aus Wasser aufgeschleudert; bezogen als Baytron P von H. C. Starck; Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen))
NaphDATA (HTL) 20 nm (aufgedampft; bezogen von SynTec, 4,4'-Tri-(N-1-naphthyl-N-phenylamino)-triphenylamin)
20 S-TAD (HTL) 20 nm (aufgedampft; hergestellt nach WO 99/12888; 2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-spirobifluoren)
(EML) 30 nm (aufgedampft); 10 % IrPPy in Bis(9,9'-spirobifluoren-2-yl)keton als Matrixmaterial
(HBL) Materialien und Schichtdicken siehe Beispiele in Tabelle 1
25 AlO₃ (ETL) nicht in allen Devices vorhanden (siehe Tabelle 1); wenn vorhanden: aufgedampft (bezogen von SynTec; Tri(8-hydroxychinolato)aluminium(III))
Ba-Al (Kathode) 3 nm Ba, darauf 150 nm Al.
- 30 Diese noch nicht optimierten OLEDs wurden standardmäßig charakterisiert; hierfür wurden die Elektrolumineszenzspektren, die Effizienz (gemessen in cd/A), die Leistungseffizienz (gemessen in lm/W) in Abhängigkeit der Helligkeit und die Lebensdauer bestimmt. Als Lebensdauer wird die Zeit definiert, nach der die Anfangshelligkeit der OLED bei einer konstanten Stromdichte von 10 mA/cm² auf die Hälfte abgesunken ist.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der erfindungsgemäßen OLEDs und einiger Vergleichsbeispiele (mit BCP und BAQ) zusammengefasst (Beispiele 5 bis 8), in der

Tabelle 1 zeigt die Lochblockierschicht (Zusammensetzung und Schichtdicke) aufgeführt. Die anderen Schichten entsprechen dem oben genannten Aufbau. In Beispiel 5 wird TR1 zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 6 ohne ETL, in Beispiel 7 wird TR2 zusammen mit einer ETL verwendet, in Beispiel 8 ohne ETL.

Die oben bzw. in der Tabelle 1 verwendeten Abkürzungen entsprechen den folgenden Verbindungen:



TR3

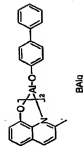
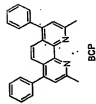


Tabelle 1:

Beispiel	HBL	ETL	Max. Effizienz (cd/A)	Spannung (V) bei 100 cd/m ²	Leistungseffizienz (lm/W) bei max. Effizienz	CIE (x, y)	Lebensdauer (h) bei 10mA/cm ²
Beispiel 5a	TRI1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	33.5	4.3	22.1	0.39 / 0.57	780
Beispiel 5b (Vergleich)	BAIq (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	25.2	5.7	14.8	0.39 / 0.57	510
Beispiel 5c (Vergleich)	BCP (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	32.6	4.8	18.2	0.39 / 0.57	360
Beispiel 6a	TRI1 (20 nm)	—	34.2	2.7	41.4	0.38 / 0.58	310
Beispiel 6b (Vergleich)	BAIq (20 nm)	—	24.8	5.2	14.7	0.39 / 0.58	240
Beispiel (Vergleich)	BCP (20 nm)	—	16.7	4.8	8.7	0.32/0.62	80

Beispiel 7a	TRI2 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	30.9	4.0	19.2	0.39 / 0.58	770
Beispiel 7b (Vergleich)	siehe Beispiele 5b und 5c						
Beispiel 8a	TRI2 (20 nm)	—	32.9	2.9	33.8	0.38 / 0.58	320
Beispiel 8b (Vergleich)	siehe Beispiele 6b und 6c						

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass phosphoreszierende OLEDs, die Lochblockmaterialien gemäß Formel (1) bzw. gemäß Formel (2) enthalten, hohe Effizienzen bei gleichzeitig langen Lebensdauern und niedrigen Betriebsspannungen aufweisen, wie man leicht den Beispielen aus Tabelle 1 entnehmen kann. Insbesondere ohne Verwendung einer Elektronentransportschicht werden sehr niedrige Betriebsspannungen und sehr hohe Leistungseffizienzen erhalten.

5

1. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung, enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine Emissionsschicht, bestehend aus mindestens einem Materialmaterial, welches mit mindestens einem phosphoreszierenden Emittor dotiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen die Emissionsschicht und die Kathode eine Lochblockschicht eingebracht ist, die eine Verbindung gemäß Formel (1) enthält,

5



(Formel 1)

- 10 wobei für die verwendeten Symbole und Indizes gilt:

- Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der Maßgabe, dass mindestens zwei und maximal vier Q für Stickstoff stehen;
- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, NO₂, CN, N(R)¹, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 40 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂-, Ge(R¹)₂-, Sn(R¹)₂-, O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, -NR¹- oder eine aromatische Gruppe R¹ ersetzt sein können, oder ein aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder
- 25 ein über eine bivalente Gruppe -Z- gebundenes aromatisches bzw. heteroaromatisches System oder eine Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe jeweils mit 1 bis 40 aromatischen C-Atomen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können oder die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, oder;
- 30 R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei mehrere Substituenten R¹ bzw. R¹ mit R auch ein

10

Q

R

15

20

25

30

35

23
weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder cyclisches Ringsystem aufspannen können, und ist ein geradketiger, verzweigter oder cyclischer, bevorzugt konjugierter Rest mit 1 bis 40 C-Atomen, der bevorzugt in Konfiguration mit den beiden anderen Substituenten steht, wobei bevorzugt die Anzahl der Atome von Z, die die Gruppe gemäß Formel (1) und den aromatischen Rest verknüpfen, eine gerade Zahl beträgt, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch -O-, -S- oder -NR¹- ersetzt sein können oder ein oder mehrere C-Atome durch einen Rest R¹ oder Halogen substituiert sein können.

2. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lochinjektionsschicht und/oder eine Lochtransportschicht und/oder eine Elektroneninjektionsschicht und/oder eine Elektronentransportschicht enthalten ist.

3. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht mindestens 50 % Verbindungen gemäß Formel (1) enthält.

4. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochblockierschicht nur aus Verbindungen gemäß Formel (1) besteht.

5. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Triazine.

6. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen gemäß Formel (1) ausgesucht sind aus den Gruppen der 1,2,4-Triazine oder der 1,3,5-Triazine.

7. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lochblockiermaterial mehr als eine Einheit gemäß Formel (1) enthält.

8. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle des Lochblockiermaterials nicht planar aufgebaut sind.

9. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Lochblockiermaterial mindestens ein Substituent R mindestens ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom enthält.

10. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom ein quateräres Kohlenstoffatom ist.

11. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorendivat, ein 9,9'-diäsubstituiertes Fluorendivat, ein 6,6'- und/oder 12,12-di- oder tetraäsubstituiertes Indenofluorendivat, ein Tetraarylmethanderivat oder ein Triptycenderivat enthalten ist.

12. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Verbindungen gemäß Formel (1) in mindestens einem der Reste R ein 9,9'-Spirobifluorendivat enthalten ist.

13. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur der Verbindungen gemäß Formel (1) > 100 °C ist.

14. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Lochblockierschicht 1 bis 50 nm beträgt.

15. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix für den phosphoreszierenden Emittor ausgewählt ist aus den Klassen der Carbazole, Ketone, Imin, Phosphinoxide, Phosphinsulfide, Phosphinseleide, Phosphazene, Sulfone, Sulfoxide, Silane, polycondensierten Metallkomplexe oder Oligophenylene basierend auf Spirobifluoren.

16. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter eine Verbindung ist, die mindestens ein Element der Ordnungszahl größer 36 und kleiner 84 aufweist.

5

17. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphoreszierende Emitter mindestens ein Element enthält, ausgewählt aus den Elementen Molybden, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, Silber, Gold oder Europium.

10

18. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Sublimationsverfahren beschichtet werden.

15

19. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit dem OVPD-Verfahren (Organic Vapour Phase Deposition) oder mit Hilfe der Trägergassublimation beschichtet werden.

20

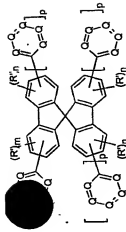
20. Organische Elektrolumineszenzvorrichtung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Schichten mit einem Druckverfahren beschichtet werden.

25

21. Verwendung des Designs der elektronischen Vorrichtungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 für organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Solarzellen, organische Laserdioden oder Photorezeptoren.

30

22. Verbindungen gemäß Formel (2), enthaltend mindestens eine 9,9'-Spirbifluoreneinheit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Triezinheit an das 9,9'-Spirbifluoren gebunden ist,



Formel (2)

wobei R und R¹ dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 1 definiert und die weiteren Symbole und Indizes die folgende Bedeutung haben:

Q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden N oder CR mit der

Maßgabe, dass drei Q für Stickstoff und zwei Q für CR stehen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R oder F, Cl, Br, I, B(R¹)₂ oder B(OR¹)₂;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn p = 1 ist;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

23. Verbindungen gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um 1,2,4-Triazin oder um 1,3,5-Triazin handelt.

15

24. Verbindungen gemäß Anspruch 22 und/oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes gilt:

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein aromatisches oder heteroaromatisches System mit 1 bis 10 aromatischen C-Atomen, das durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden R, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R-CR²-C-C-, S(R²)₂, Ge(R²)₂, Sn(R²)₂, -O-, -S- oder -NR²- ersetzt sein können, oder Br, I oder B(OR²)₂;

m ist bei jedem Auftreten gleich 0;

30

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, die weiteren Symbole und Indizes sind wie oben unter Formel (1) und (2) definiert.

5 25. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Triazineinheiten vorhanden sind, die beide an dieselbe Fluoren-Untereinheit des Spirofluorens gebunden sind.

10 26. Polymere oder Dendrimere enthaltend ein oder mehrere Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 25.

27. Verwendung von Verbindungen, Polymeren oder Dendrimeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 in elektronischen Vorrichtungen.

15 28. Elektronische Vorrichtung gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um organische Leuchtdioden, organische Solarzellen, organische Transistoren, organische integrierte Schaltungen, organische Laserdioden oder organische Photorezeptoren handelt.

Organisches Elektrolumineszenzelement

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verbesserung phosphoreszierender organischer Elektrolumineszenzvorrichtungen, indem in der Lochblockierschicht Materialien gemäß Formel (1) verwendet werden, bevorzugt Triazine, Pyrimidine, Pyridazine und Pyrazine.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/013314

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 56 099.8
Filing date: 27 November 2003 (27.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 23 March 2005 (23.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.